

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139787

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 F 7/18

C 0 7 F 7/18

S

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-294933

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11 月 7 日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 36 番 11 号

(72) 発明者 石川 和彦

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望純 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 新規シランカップリング剤

(57) 【要約】

【課題】 共存する添加剤の種類に係わらず貯蔵安定性に優れ、また、接着性にも優れ幅広い用途に使用可能なシランカップリング剤として有用な新規化合物の提供。

【解決手段】 1 分子中に 1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物。

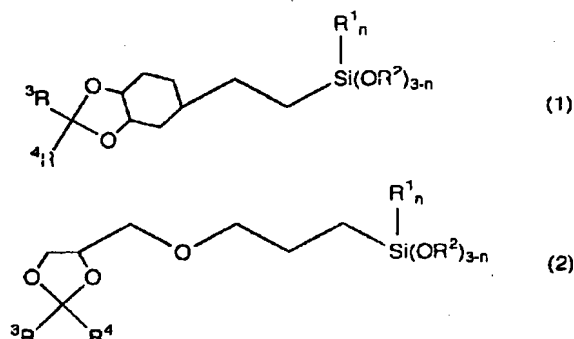
BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】1分子中に1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物。

【請求項2】1分子中に1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物が下記式(1)または(2)で表される化合物である請求項1に記載の化合物。

【化1】



(R^1 、 R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立に、メチル基またはエチル基である。
 R^3 、 R^4 は同一であっても異なってもよく、それぞれ独立に、水素基または炭素数1～6の炭化水素基であり、もしくは、 R^3 と R^4 が環状に結合した基であってもよい。 n は0～2の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する新規化合物に関するものである。詳しくは、接着剤、シーラントおよびプライマーの添加剤として利用されるシランカップリング剤として有用な1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する新規化合物に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来、接着性発現のために種々のシランカップリング剤が使用されている。中でも、エポキシ基含有シランカップリング剤は、接着剤、シーラントおよびプライマーの添加剤として幅広く利用されている。しかし、グリシジルエーテルタイプのエポキシ基含有シランカップリング剤は、やはり接着剤等の添加剤として用いられる3級アミン化合物存在下ではエポキシ基が重合するため、貯蔵安定性に劣るという問題点がある。また、脂環式エポキシ基含有シランカップリング剤は、接着性が低く使用できる範囲が限定される等の問題点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の持つ問題点を省みて成されたものであり、その目的は、共存する添加剤の種類に係わらず貯蔵安定性に優れ、また、接着性にも優れ、幅広い用途に使用可能なシ

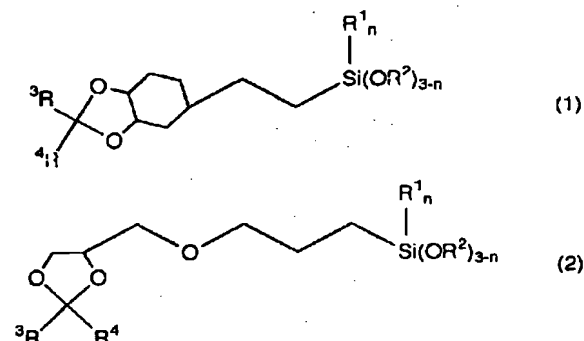
ランカップリング剤として有用な新規化合物を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、1分子中に1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物を提供するものである。

【0005】また、前記1分子中に1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物が下記式(1)または(2)で表される化合物であるのが好ましい。

【化2】



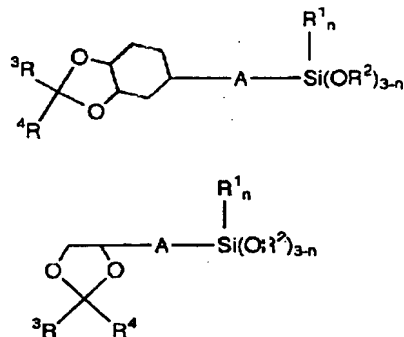
(R^1 、 R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立に、メチル基またはエチル基である。
 R^3 、 R^4 は同一であっても異なってもよく、それぞれ独立に、水素基または炭素数1～6の炭化水素基であり、もしくは、 R^3 と R^4 が環状に結合した基であってもよい。 n は0～2の整数である。)

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の新規化合物は、1分子中に1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を各々1個以上有する構造であれば特に限定はされない。例えば、下記一般式で表わされる。

【0007】

【化3】



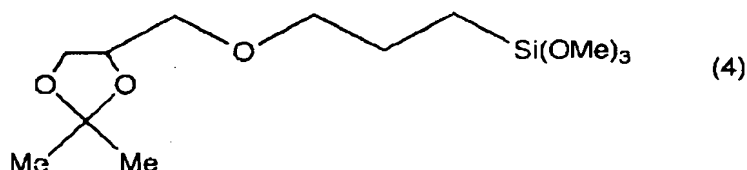
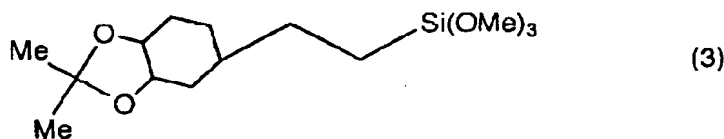
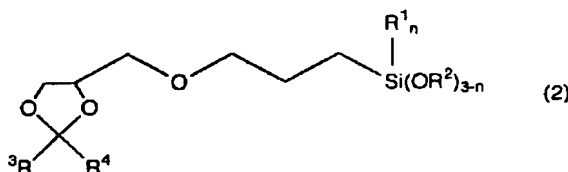
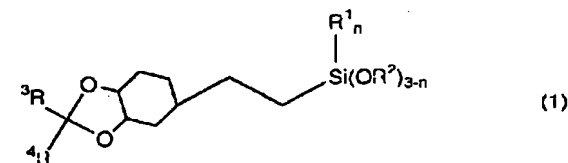
【0008】上記式中、Aは、2価の炭化水素基、例えば2価の脂肪族基、2価の芳香族基、またはこれらの組み合わせであってもよく、また、炭素、水素に加えてそ

他の原子、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等を含んでもよい。Aの好ましい例としては、炭素数2～6のアルキレン基、例えばエチレン基、3-メチルーベンチル基；炭素数4～8のアルキレンエーテル基、例えばメチルプロピルエーテル基；炭素数5～10の炭化水素エステル基等が挙げられる。

【0009】上記本発明の新規化合物の好ましい態様として、下記式(1)および(2)により示される化合物を示すことができる。

【0010】

【化4】



【0014】本発明の1分子中に1, 3-ジオキサラン環とアルコキシシリル基を有する新規化合物は以下の2つの方法により合成することができる。

方法1：エポキシ基含有アルコキシシラン化合物とケトンまたはアルデヒドを酸触媒存在下に反応させる。

方法2：アルケニル基含有エポキシ化合物とケトンとを反応させジオキサラン環を合成した後、Si-H基を含有するアルコキシシラン化合物を反応させる。

【0015】方法1におけるエポキシ基含有アルコキシシラン化合物としては、エチレンオキシド基や、トリシクロデセンオキシド基、シクロペンテンオキシド基、シクロヘキセンオキシド基等の環式脂肪族エポキシ基と、アルコキシシラン基とを各々1個以上有する化合物を用いることができる。また、アルコキシシラン基含有エポキシ樹脂を用いることもできる。特に、前記式(1)、

【0011】ここで R^1 、 R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立に、メチル基またはエチル基である。 n は0、1、または2であり、好ましくは0または1である。 R^3 、 R^4 は同一であっても異なってもよく、それぞれ独立に、水素基または炭素数1～6の炭化水素基である。具体的には、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖を有するアルキル基、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基等；炭素数6～12のアリール基、例えばフェニル基等；炭素数4～7のシクロアルキル基、例えば R^3 と R^4 が結合するシクロベンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0012】上記式(1)および(2)で表される化合物の好ましい例として、上記式(1)、(2)の各々について下記式(3)、(4)で表される化合物を示すことができる。

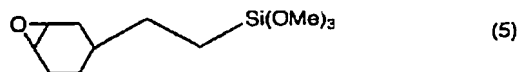
【0013】

【化5】

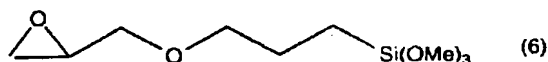
(2)で示される本発明の新規化合物の合成には、エチレンオキシド基とアルコキシシラン基、シクロヘキセンオキシド基とアルコキシシラン基を各々分子末端に有する化合物、例えば下記式(5)、(6)により示されるエポキシ基含有アルコキシシラン化合物等の市販品を各々好適に用いることができる。

【0016】

【化6】



(5)



(6)

【0017】また、方法1におけるケトンとしては、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、4-ヘプタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が例示される。この中でもアセトン、2-ブタノンが好ましい。アルデヒドとしては、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、n-パレルアルデヒド、カプロアルデヒド、ヘプタアルデヒド、フェニルアルデヒド、ベンズアルデヒド等が例示される。

【0018】酸触媒としては、燐酸、硫酸や、塩化鉄(Ⅰ)、塩化錫(Ⅳ)、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素エーテルコンプレックス等のルイス酸等を用いることができ、これらの中でも、ルイス酸を好適に用いることができる。

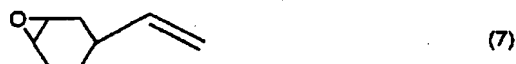
【0019】方法1においては、上記エポキシ基含有アルコキシシラン化合物と上記ケトンまたは上記アルデヒドを、上記酸触媒の存在下に反応させることにより本発明の1分子中に1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物を合成することができるが、好ましい態様として、酸触媒としてルイス酸を用いることができる。しかし、エポキシ基のルイス酸による開環反応、ケトンとの1, 3-ジオキソラン環の生成反応には、ルイス酸によるエポキシ化合物の重合反応が副反応として起こりうるので問題となるが、ケトンをエポキシ基の好ましくは1.5~10倍当量、より好ましくは2~7倍当量使用し、ルイス酸を好ましくは0.05~5重量%、より好ましくは0.5~3重量%添加し、反応温度を好ましくは40℃以下、より好ましくは30℃以下で反応させると、重合反応を抑えることができるので好ましい。しかし、この反応においても、重合反応が起こりうるため、減圧蒸留を行って目的の本発明の化合物を単離することができる。

【0020】方法2に用いる前記アルケニル基含有エポキシ化合物としては、エチレンオキシド基、シクロヘキセンオキシド基等の環式脂肪族エポキシ基等のエポキシ基と、アルケニル基とを各々1個以上有する化合物を用いることができ、また、アルケニル基含有エポキシ樹脂を用いることもできる。特に、前記式(1)により示される本発明の新規化合物合成には、エチレンオキシド基とアルケニル基を有する化合物、例えば下記式(7)、前記式(2)により示される本発明の新規化合物合成に

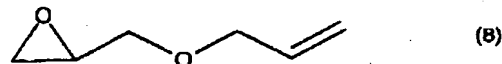
は、シクロヘキセンオキシド基とアルケニル基を有する化合物、例えば下記式(8)、(9)より示されるアルケニル基含有エポキシ化合物等の市販品を各々好適に用いることができる。

【0021】

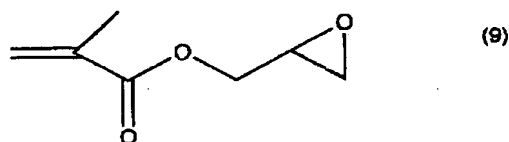
【化7】



(7)



(8)

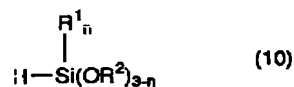


(9)

【0022】方法2において用いるケトンは、方法1で例示したケトンを用いることができる。Si-H基を含有するアルコキシシラン化合物としては、下記式(10)に示されるアルコキシシラン化合物を用いることができる。式中、R¹、R²は、前記式(1)、(2)におけるR¹、R²と同義である。

【0023】

【化8】



(10)

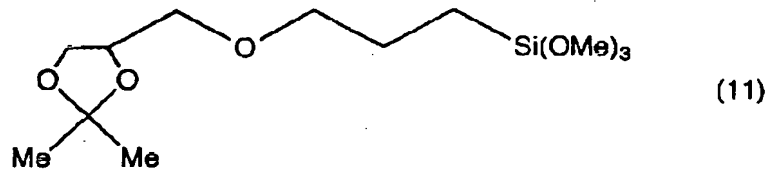
【0024】方法2においては、まず、公知の合成方法、例えば特開昭52-95669号公報に記載の方法等を利用して、前記アルケニル基含有エポキシ化合物と前記ケトンとからアルケニル基含有1, 3-ジオキソラン化合物を合成することができる。すなわち、前記アルケニル基含有エポキシ化合物のエポキシ基に対して65%燐酸もしくは濃硫酸を等モル、さらに前記ケトンを10~20倍モル加える。この合成反応を通じて、アルケニル基の重合反応を禁止するため、さらに塩化第二銅等の重合禁止剤を前記アルケニル基含有エポキシ化合物に対して0.05~0.1重量%加える。このようにして得られた混合物を、60℃で2時間攪拌して反応を行うことにより、エポキシド環もしくはシクロヘキセンオキシド環とケトンの間でケタール化を行ない1, 3-ジオキソラン環を合成する。ついて前記Si-H基を含有するアルコキシシラン化合物を、該ジオキソラン化合物中のアルケニル基と該アルコキシシラン化合物のケイ素に結合した水素原子とが等モル、もしくはアルコキシシラン化合物が若干過剰になるよう、白金やクロロ白金酸等の白金族金属含有化合物等の触媒の存在下、混合することにより本発明の1分子中に1, 3-ジオキソラン環と

アルコキシシリル基を有する化合物を合成することができる。白金等の触媒の添加量は、上記ジオキソラン化合物と上記アルコキシシラン化合物の間の反応を促進するに十分な量があればよく、用いる触媒に応じて適量を定めればよい。

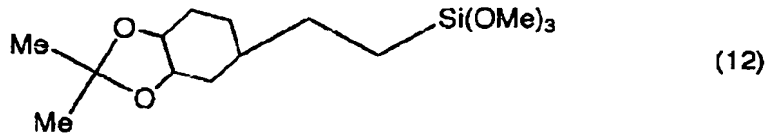
【0025】

【実施例】以下に、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0026】（実施例1）三口フラスコにアセトン100g、およびエポキシシラン（A-187、日本ユニカー社製）100gをいれ、氷冷した。ついで、三フッ化ホウ素エーテルコンプレックス（ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ）2



【0028】（実施例2）三口フラスコにアセトン100g、およびエポキシシラン（A-186、日本ユニカー社製）100gをいれ、氷冷した。ついで、三フッ化ホウ素エーテルコンプレックス（ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ）0.2gを25gのアセトンに溶かし、三口フラスコにゆっくり滴下した。反応温度は上昇するが、30℃以上に上昇しないようにした。滴下終了後、1時間氷冷下で撹拌した。アセトン留去後、減圧蒸留し、1分子中に



【0030】

【発明の効果】本発明の新規化合物は、分子内にグリシジルエーテルタイプのエポキシ基を有さないので、3級アミン化合物存在下でも重合することがなく、貯蔵中安定である。また、脂環式エポキシ基含有シランカップリング剤のように接着性が低いために用途が限定されることもない。このため、本発明の新規化合物は、3級アミン化合物存在下でも安定で、プライマー、シーラント、接着剤の添加剤等の幅広い用途に使用可能なシランカッ

gを25gのアセトンに溶かし、三口フラスコにゆっくり滴下した。反応温度は上昇するが、30℃以上に上昇しないようにした。滴下終了後、1時間氷冷下で撹拌した。アセトン留去後、減圧蒸留し、1分子中に1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物を合成した。沸点は115℃/0.1mmHgであった。収率は52%であった。得られた化合物の構造を、NMRにて確認した。NMRチャートを図1に示す。化学構造式は下記式（11）で示される。

【0027】

【化9】

1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物を合成した。沸点は135℃/0.1mmHgであった。収率は48%であった。得られた化合物の構造を、NMRにて確認した。NMRチャートを図2に示す。化学構造式は下記式（12）で示される。

【0029】

【化10】

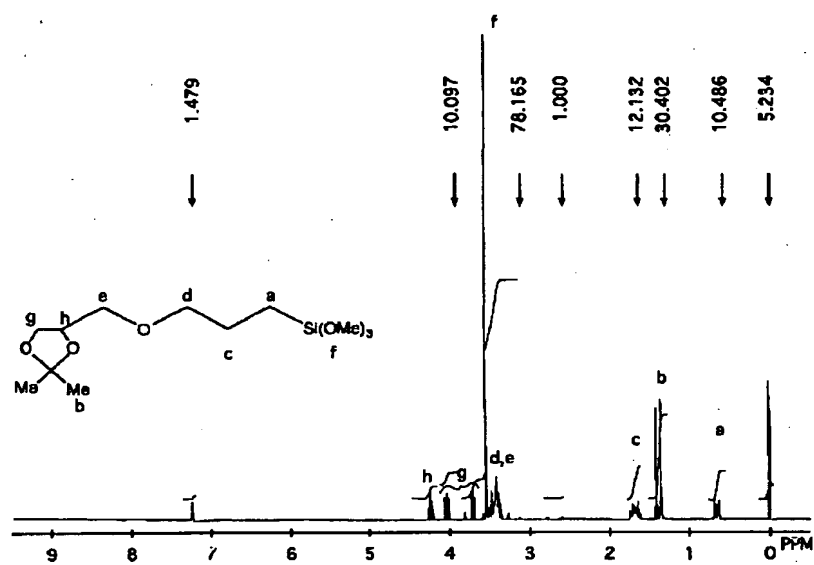
プリング剤として有用である。

【図面の簡単な説明】

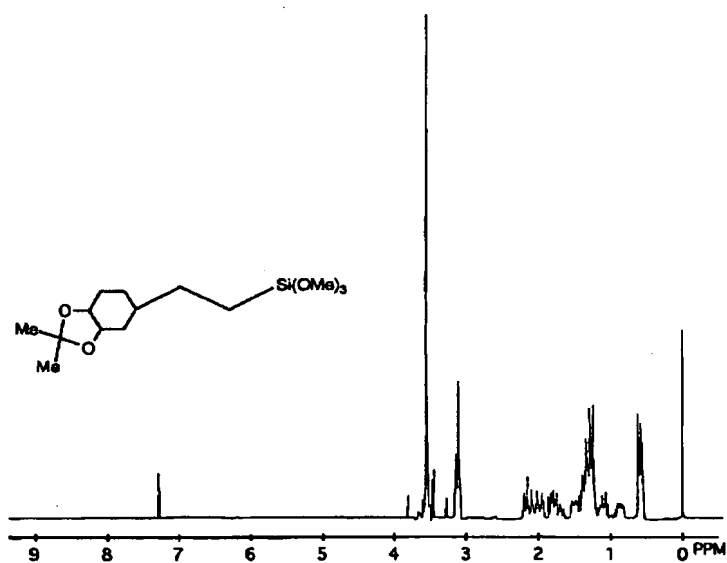
【図1】 式（11）で表される1分子中に1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物のNMRチャートを示す図である。

【図2】 式（12）で表される1分子中に1, 3-ジオキソラン環とアルコキシシリル基を有する化合物のNMRチャートを示す図である。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.